

Intumescent masses based on an epoxy resin and containing fillers.

Patent Number: ☐ EP0222298, A3, B1
Publication date: 1987-05-20
Inventor(s): VON BONIN WULF DR
Applicant(s): BAYER AG (DE)
Requested Patent: ☐ DE3540524
Application Number: EP19860115245 19861104
Priority Number(s): DE19853540524 19851115
IPC Classification: C09K21/14; E04B1/94; C08L63/00; C08K3/00
EC Classification: C08K3/00P5, E04B1/94, C09K21/14
Equivalents:
Cited Documents: EP0217080; DE3302417; EP0061024

Abstract

The solid or porous intumescent compositions and construction elements manufactured therefrom contain fillers which eliminate water at above 100 DEG C and are obtainable by moulding and curing known epoxy resin systems, in particular polyamine-cured cold-setting epoxy resin systems which in addition to phosphoric acid donors and optionally cyanuric acid derivatives contain other fillers and/or additives characterised in that the water-eliminating fillers used are those which have average particle sizes of above 5 μ m, preferably 8-50 μ m, and/or BET surface areas of less than 5 m²/g, preferably 2-0.1 m²/g.

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3540524 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 40 524.4
㉑ Anmeldetag: 15. 11. 85
㉒ Offenlegungstag: 27. 5. 87

㉓ Int. Cl. 4:

C 09 K 21/00

C 09 K 21/14

C 09 K 21/02

C 09 K 21/10

C 08 L 63/00

Behördeneigentum

DE 3540524 A1

㉔ Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:

Bonin, Wulf von, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen,
DE

㉖ **Füllstoffhaltige Intumeszenzmassen auf Epoxidharzbasis**

Die Erfindung betrifft massive oder poröse Intumeszenzmassen und damit hergestellte Konstruktionselemente, die bei Temperaturen über 100°C Wasser abspaltende Füllstoffe enthalten, erhältlich durch: Formgebung und Aushärtung von bekannten Epoxidharzsystemen, insbesondere mit Polyaminen gehärteten, sog. kalthärtenden Epoxidharzsystemen, die neben Phosphorsäurespendern und gegebenenfalls Cyanursäureabkömmlingen sonstige Füllstoffe und/oder Zusatzstoffe enthalten dadurch gekennzeichnet, daß als wasserabspaltende Füllstoffe solche verwendet werden, die mittlere Korngrößen über 5 µm besitzen, vorzugsweise 8-50 µm, und/oder BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g, vorzugsweise 2-0,1 m²/g aufweisen.

DE 3540524 A1

Patentansprüche

1. Massive oder poröse Intumeszenzmassen und damit hergestellte Konstruktionselemente, die bei Temperaturen über 100° C Wasser abspaltende Füllstoffe enthalten, erhältlich durch Formgebung und Aushärtung von dem bekannten Epoxidharzsystemen, die neben Phosphorsäurespendern und gegebenenfalls Cyanursäureabkömmlingen sonstige Füllstoffe und/oder Zusatzstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserabspaltende Füllstoffe solche verwendet werden, die mittlere Korngrößen über 5 µm besitzen, vorzugsweise 8—50 µm, und/oder BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g aufweisen.
2. Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 enthaltend Al-hydroxid in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%.
3. Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend zusätzlich Füllstoffe auf Carbonatbasis in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%.
4. Konstruktionselemente hergestellt unter Mitverwendung der Intumeszenzmassen gemäß Anspruch.

Beschreibung

Es ist bekannt, z. B. aus der DE-OS 33 03 702, Intumeszenzwerkstoffe für den vorbeugenden Brandschutz zu erhalten, indem man Polyepoxide mit phosphorhaltigen und gegebenenfalls Hydroxygruppen tragenden und gegebenenfalls als Treibmittel wirkenden Zusätzen gegebenenfalls in Gegenwart von Cyanursäureabkömmlingen und nach Bedarf mit Füllstoffen mit Epoxidharzhärtern des Standes der Technik umsetzt.

Ein für Brandschutzzwecke wegen der zwischen 150 und 400°C erfolgenden Wasserabspaltung besonders geeigneter Füllstoff ist das Aluminiumoxid-Hydrat bzw. Aluminiumhydroxid, das auch in Formulierungen anders aufgebauter Polymermaterialien Verwendung findet.

Aluminiumhydroxide werden auch in Kautschukmischungen als flammhemmende Füllstoffe eingesetzt. Es wurde jetzt gefunden, daß Intumeszenzwerkstoffe, erhältlich durch Umsetzung von Polyepoxiden mit bekannten Epoxidharzhärtern, insbesondere sogenannten kalthärtenden Epoxidharzsystemen auf Basis von Polyepoxiden und Polyaminen bei Verwendung von z. B. Aluminiumhydroxid-Füllstoffen als Zusatzstoff nur dann brauchbare Intumeszenzeigenschaften beibehalten, wenn der Füllstoff über 5 µm (D50) liegende mittlere Korngrößen und eine BET-Oberfläche von weniger als ca. 50 m²/g aufweist. Die BET-Methode zur Messung innerer Oberfläche (z. B. nach Brunauer, Emmet oder Teller) ist bekannt und beruht auf der Adsorption von Inertgasen auf diesen Oberflächen. Diese Beobachtung bezieht sich auch auf sämtliche anderen Füllstoffe, insbesondere auf die Al-Hydroxide. Das bedeutet, daß nur dann nach dem vorgenannten Verfahren brauchbar intumeszierende massive oder poröse, mit Al-Hydroxid gefüllte Epoxidharzmaterialien für den vorbeugenden Brandschutz erhalten werden, wenn der für Brandschutz bekannte Füllstoff Aluminiumhydroxid im oberen genannten Korngrößenbereich verwendet wird.

Die Verwendung von Füllstoffen in solchen Intumeszenzmaterialien ist immer dann erwünscht, wenn die bei Beflammung gebildeten Intumeszenzschäume gute Stabilität gegen Flammenerosion besitzen und keramisierbar sein sollen. Eine besonders gute Keramisierungsneigung wird immer dann beobachtet, wenn neben Al-Hydroxiden als Füllstoff Glas, Alkali- und Erdalkalisilikate, z. B. von Na, K, Ca Zn oder Borate und Phosphate bzw. Polyphosphat, Melaminphosphat oder -pyrophosphat, Borax oder Zinkborat, bzw. Oxide wie MgO, Al₂O₃; Fe₂O₃, und insbesondere CaCO₃, Dolomit, in Mengen von 1—100 Gew.-%, vorzugsweise 5—50%, bezogen auf Al-Hydroxid mitverwendet werden. Natürlich sind statt des Al-Hydroxids auch andere, insbesondere bei Beflammung Wasser abgebende Füllstoffe, wie sie in der folgenden Aufzählung beispielhaft genannt sind, in Betracht zu ziehen:

- B(OH)₃
- CaO·Al₂O₃·10 H₂O
- Nesquehonit
- MgCO₃·H₂O Wermlandit
- Ca₂Mg₁₄(Al, Fe)₄CO₃(CO₃(OH))₄·2,29 H₂ =
- Thaumasit
- Ca₃Si(OH)₆(SO₄)(CO₃)₁₂·12 H₂O
- Artinit
- Mg₂(OH)₂CO₃·3 H₂O Ettringit
- 3(CaO·Al₂O₃·CaSO₄·32 H₂O
- Hydromagnasit
- Mg₃(OH)₂(CO₃)₄·4 H₂O
- Hydrocalumit
- Ca₄Al₂(OH)₁·4,6 H₂O
- Hydrotalkit
- Mg₆Al₂(OH)₆CO₃·4 H₂O
- Alumohydrocalcit
- CaAl₂(OH)₄·8CO₃·2,3 H₂O
- Scarbroit
- Al₄(CO₃)₃
- Hydrogranat
- 3 CuO, Al₂O₃·6 H₂O
- Dawsonit

NaAl(OH)CO₃
Gips, CaSO₄·2 H₂O, weiterhin

wasserhaltige Zeolithe, Vermikulite, Perlite, Glimmer, Alkalisilikate, Borsäure, Borax, modifizierte Graphite, Kieselsäuren, hydratisierte Gips-Zementgemische sowie Zemente.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit und der guten Neutralisationsfähigkeit sowie Beständigkeit wird dem Aluminiumhydroxid jedoch den Vorzug gegeben.

Für alle diese Füllstoffe gilt der obige Befund der Abhängigkeit der Intumeszenzfähigkeit von deren Korngröße.

Das bedeutet, daß die Intumeszenzfähigkeit der Intumeszenzwerkstoff durch die Korngröße der in ihnen enthaltenen Füllstoffe bzw. Füllstoffgemische überraschenderweise steuernd beeinflußt werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind somit bei Temperaturen über 100°C Wasser abspaltende Füllstoffe enthaltende, massive oder poröse Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente, erhältlich durch Formgebung und Aushärtung von bekannten Epoxidharzsystemen, insbesondere mit Polyaminen gehärteten kalthärtenden Epoxidharzsystemen, die neben Phosphorsäurespendern gegebenenfalls Cyanursäureabkömmlinge und/oder sonstige Zusatzstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß als Wasser abspaltende Füllstoffe solche verwendet werden, die mittlere Korngrößen über 5 µm besitzen, vorzugsweise 8—50 µm, und/oder BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g, vorzugsweise 2—0,1 m²/g aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Intumeszenzwerkstoffe enthalten in der Regel zwischen 0,3 und 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% der Füllstoffe, vorzugsweise Al-Hydroxid der genannten Korngrößen in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%.

Erfindungsgemäß ist bevorzugt, daß die Intumeszenzmassen neben Al-Hydroxid der genannten Korngrößen weitere Füllstoffe auf Carbonatbasis in einer Menge von 0—50, vorzugsweise 5—30 Gew.-% bei einer Füllstoffgesamtmenge von 0,3—85 Gew.-% enthalten.

Vorzugsweise wird ohne Mitverwendung von Lösungs-, Dispersions- oder Verdünnungsmitteln gearbeitet.

Die Erfindung betrifft speziell Beschichtungen und Konstruktionselemente für den vorbeugenden Brandschutz, hergestellt unter Mitverwendung der Intumeszenzmassen.

Intumeszenzmassen sind bekanntlich Materialien, die bei Einwirkung von Feuer und Hitze aufschäumen und dabei einen isolierenden und feuerabweisenden Schaum ausbilden, der die rückwärtigen Bezirke vor der Feuerwirkung schützt (DE-OS 30 41 731).

Als Beschichtungen und Konstruktionselemente mit Intumeszenzwirkung für den vorbeugenden Brandschutz werden solche Beschichtungen und Konstruktionselemente verstanden, deren Brandschutzwirkung darin besteht, daß sie im Brandfalle durch die Erhitzung unter Ausbildung eines feuerabweisenden und isolierenden Schaumes expandieren, dadurch im Brandfalle oftmals auftretende Verwerfungen, Ritzen und Fugen, Spalte usw. gegen den Durchtritt von Rauch und Flammen bzw. Flammgasen verschließen und die rückwärtigen, dem Feuer abgewandten Teile gegen den Zugriff des Feuers abschirmen.

Als Konstruktionselemente werden hier beispielsweise bezeichnet: Wandverkleidungen, Behälterabdeckungen, Platten, Wandelemente, Sicherheitsgehäuse, in Fugen eingebaute oder in sie eingelegte oder eingedrückte Profile; Dichtungselemente, Halbzeuge und Formteile für spezielle geometrisch fallweise verschiedenartige Ausformungen von Sicherungsvorrichtungen, Sandwiches, bzw. einzelne Bestandteile von Verbundwerkstoffen in Plattenform, Pfropfen, Verschlüsselemente, Kabeltrassen.

Vorzugsweise handelt es sich um Konstruktionselemente aus mehr oder weniger harten, selbsttragenden oder verstärkten Intumeszenzwerkstoffen, die massiven, porösen oder schaumstoffartigen Charakter haben können.

Erfindungsgemäße Beschichtungen können ebenfalls massiven oder porigen Charakter haben und auf verschiedenste Substrate, etwa Holz, Stahl, Glas, Keramik, Mauerwerk, Textilien, Kunststoffe aufgebracht sein oder auch als Vergußmassen Verwendung finden.

Die bisher zur Herstellung solcher Beschichtungen und Konstruktionselemente evtl. geeigneten harten Intumeszenzmaterialien haben oft den Nachteil der mangelnden Beständigkeit gegen Flammenerosion.

Bei den konventionellen intumeszierenden Werkstoffen handelte es sich um Mischungen von mehreren Komponenten, z. B. um einen zumeist phosphorhaltigen Säurespender, um ein die Ausbildung des Schaumes bewirkendes, bzw. verbesserndes Carbonific, zumeist einen Polyalkohol und um ein Treibmittel, zumeist ein Ammoniumsalz oder auch sonstige Stickstoff enthaltende Verbindungen.

Gemische dieser Komponenten, gegebenenfalls mit weiteren Hilfsmitteln, werden, als Pulvermischungen granuliert oder mit Bindemitteln versehen, bisher als Intumeszenzmassen eingesetzt. Auch Alkalisilikate mit bei Beflammung verdampfenden Wasseranteilen wurden für diesen Zweck benutzt, d. h. als Intumeszenzmassen für den vorbeugenden Brandschutz eingesetzt.

Außer einigen Nitroaromaten, die unerwünschte Eigenschaften haben, sind die bekannten Intumeszenzmassen der Praxis bei zufriedenstellender Wirksamkeit teilweise hygroskopisch, teilweise luftempfindlich und wasserempfindlich. Daher sind sie selbst dann, wenn sie mit relativ wasserbeständigen Bindemitteln zusammen verarbeitet werden, nicht wasserbeständig und können nur da zum Einsatz gelangen, wo kein Regen oder fließendes Wasser auftreten kann. Oftmals muß sogar ein Schutz gegen Luft- und Luftfeuchtigkeitszutritt vorgenommen werden.

Andererseits besteht im Schiffbau, Fahrzeugbau, Hochbau, Tiefbau und im Bereich der Elektrotechnik ein erheblicher Bedarf an wasserbeständigen Intumeszenzmassen.

Diesem Bedürfnis entsprachen Konstruktionselemente, die z. B. gemäß DE-OS 33 02 416 aus wasserfestem Intumeszenzmaterial hergestellt werden konnten.

Da diese und auch andere Intumeszenzmaterialien jedoch noch Wünsche im Hinblick auf die Beständigkeit gegen die bei starken Bränden auftretende erhebliche Flammenerosion des Intumeszenzschalles offen ließen,

war es erforderlich, hier nach verbesserten Lösungen zu suchen, wie sie durch die vorliegende Erfindung ermöglicht werden.

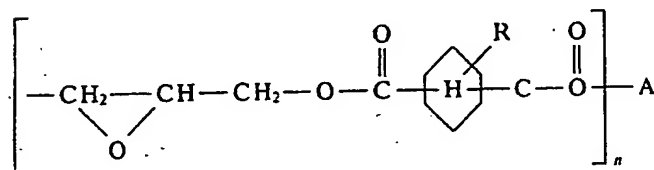
Die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls hoch füllstoffhaltigen Intumeszenzmassen können so hergestellt werden, daß im Brandfalle ein durch die keramizierbaren Füllstoffe, bzw. Füllstoffgemische gegen das mechanische und oxidative Abtragen des Intumeszenzschumes durch die Flamme (Flammenerosion) stabilisierter isolierender und flammenabweisender Intumeszenzschäum gebildet wird. Hierzu ist es jedoch erfindungsgemäß erforderlich, die, vorzugsweise über 100°C Wasser abgebenden, Füllstoffe in ausreichender, über ca. 15 Gew.-% liegenden Mengen und im geeigneten Korngrößenbereich einzusetzen, da überraschenderweise ein Unterschreiten der vorgenannten Korngrößenbereiche die Ausbildung des Intumeszenzschumes hemmt bzw. unterbindet.

Für die erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen kommen neben den vorgenannten und gekennzeichneten wasserabspaltenden Füllstoffen, insbesondere Aluminiumhydroxid (-Oxidhydrat) mit Korngrößen über 5 µm, und die bekannten, vorzugsweise halogenfreien Polyepoxide mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe in Frage (Komponente 1):

Das sind unter anderem Polyglycidylether mehrwertiger Phenole, hergestellt beispielsweise aus Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochin, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethylmethan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, aus Novolacken (d. h. aus Umsetzungsprodukten von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart saurer Katalysatoren, Diphenolen, die durch Veresterung von 2 Mol des Natriumsalzes einer aromatischen Oxycarbonsäure mit einem Mol eines Dihalogenalkans oder Dihalogendialkylethers enthalten wurden (vgl. britische Patentschrift 10 17 612), aus Polyphenolen, die durch Kondensation von Phenolen und langkettigen, mindestens 2 Halogenatome enthaltenden Halogenparaffinen erhalten wurden (vgl. britische Patentschrift 10 24 288).

Weiter seien genannt: Glycidylether mehrwertiger Alkohole, beispielsweise aus 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Polyethylenglykolen.

Außerdem kommen in Frage: Glycidylester mehrwertiger aromatischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Carbonsäuren, beispielsweise: Phthalsäurediglycidylester, Terephthalsäurediglycidylester, Tetrahydrophthalsäurediglycidylester, Adipinsäure-diglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester, die gegebenenfalls durch Methylgruppen substituiert sein können, und Glycidylester von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrids und 1/2 Mol eines Diols bzw. 1/n Mol eines Polyols mit n Hydroxylgruppen, etwa Glycidylcarbonsäureester der allgemeinen Formel



worin A einen mindestens 2-wertigen Rest eines gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder cycloaliphatische Ringe unterbrochenen, aliphatischen Kohlenwasserstoffs oder den 2-wertigen Rest eines cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs, R Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1–3 C-Atomen und n eine Zahl zwischen 2 bis 6 bedeuten, oder Mischungen von Glycidylcarbonsäureestern der angegebenen allgemeinen Formel (vgl. GB-PS 12 20 702).

Besonders bevorzugt werden neben Polyepoxiden auf Basis Bisphenol A: 1,2-Polyepoxide mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom pro Molekül, z. B. Bis-(N-epoxypropyl)-anilin, Bis-(n-epoxypropyl)-butylamin, Bis-(N-epoxypropyl)-4-amino-phenylglycidylether, Triglycidyl-isocyanurat, N,N'-Diepoxypropyloxamid, Triglycidyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dione (z. B. DE-OS 29 35 354), Glycidyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dione mit 2 bis 10 Glycidylgruppen (z. B. DE-OS 30 27 623), N,N'-Diglycidyl-bis-hydantoinyl-Verbindungen (z. B. DE-AS 16 70 490), N,N'-Diglycidylverbindungen von cyclischen Ureiden (z. B. GB-PS 11 48 570, DE-PS 22 63 492, DE-AS 19 54 503), Polyurethandiglycidylether (z. B. US-PS 28 30 038, DE-OS 19 47 001, DE-AS 19 66 182), Imidgruppen enthaltende Diglycidylester (z. B. DE-AS 23 06 403).

Die vorstehenden 1,2-Polyepoxide mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom pro Molekül können mit stickstofffreien 1,2-Polyepoxiden, insbesondere mit Polycidylethern mehrwertiger Phenole z. B. des Bisphenol A, abgemischt werden. Bevorzugte lösungsmittelfreie Intumeszenzmassen enthalten als Komponente 1) 10–100 Gew.-% eines 1,2-Polyepoxids mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom pro Molekül und 0–90 Gew.-% eines stickstofffreien 1,2-Polyepoxids.

Die 1,2-Polyepoxide, insbesondere feste 1,2-Polyepoxide, können zur Viskositätsniedrigung auch mit flüssigen Monoepoxiden wie Phenylglycidylether, tert.-Butylphenyl-glycidylether, Allylglycidylether u. a. abgemischt werden.

Als Komponente 2, d. h. als Härter für die Polyepoxide können übliche aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyamine eingesetzt werden, beispielsweise Triethylentetramin, Pentaethylenhexamin, die Hydrierungsprodukte von Anlagerungsprodukten aus 1 Mol eines Glykols (wie 1,4-Butylenglykol) und 2 Mol Acrylnitril, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan, Mischungen der vorgenannten Polyamine oder Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten Polyamine. Auch Polyamine auf Basis basischer Amine sind in Betracht zu ziehen. Pro Epoxidäquivalent werden vorzugsweise 0,8 bis 1,2 NH-Äquivalente des Polyamins eingesetzt.

Als Komponente 3 der erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen werden Phosphorsäurespender bezeichnet, d. h. P-haltige Substanzen, die im Brandfälle zur Phosphorsäurebildung Anlaß geben und die Ausbildung des carbonisierten Intumeszenzschalles begünstigen. Genannt seien beispielsweise Salze von P-haltigen Säuren insbesondere Aminsäuren wie Ammoniumphosphate und -Polyphosphate, Ethylendiaminphosphate und Polyphosphate oder Melaminphosphat, -Pyrophosphat und -Polyphosphat, welche zu den bevorzugten Phosphorsäurespendern gehören. Es sind aber auch geeignet Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäuren und deren Salze, aber auch Ester, Amide und sonstige Abkömmlinge von Phosphorsäuren bzw. Phosphonsäuren, wie Diphenylkresylphosphat oder Dimethylmethylphosphonat oder P-haltige Additionsprodukte und Kondensationsprodukte sonstiger Art. Es können auch Gemische der P-haltigen Komponenten verwendet werden.

Bezogen auf das 1,2-Polyepoxid ist der Phosphorsäurespender in Gewichtsmengen von 0,1 bis 60%, vorzugsweise 10 bis 50% in der Mischung der Intumeszenzmasse vorhanden.

Als Komponente 4, die gegebenenfalls in den Intumeszenzmassen vorhanden sein kann, können Cyanursäureabkömmlinge eingesetzt werden. Darunter werden hier verstanden, z. B.:

Cyanursäure, Cyanamid, Dicyanamid, Dicyandiamid, Guanidin und dessen Salze, Harnstoff, Hydrazodicarbonamid, Biguanid, Biuret, Allophanat, Urazol, Urazolcyanurat, Melamincyanurat, Melaminphosphat, Cyanursäuresalze und Cyanursäureester und -amide und insbesondere Melamin.

Unter Melamin wird vorzugsweise der Grundkörper 2,4,6-Triamino-s-Triamin verstanden.

Der Begriff Cyanursäureabkömmlinge schließt auch Aldehydkondensationsprodukte, vorzugsweise Formaldehydkondensationsprodukte der vorgenannten Verbindungen ein, die im Falle der Methylolverbindungen auch mit niederen Alkoholen ($C_1 - C_4$) verethert sein können.

Bezogen auf das 1,2-Polyepoxid kann der Cyanursäure-Abkömmling, z. B. das Melamin, in Gewichtsmengen von 0,1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25 in der Intumeszenzmasse vorhanden sein.

Als sonstige Zusatzstoffe können in den erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen auch Füllstoffe, vorzugsweise kugelförmiger oder nahezu kugelförmiger Form, insbesondere Füllstoffe aus Hohlperlen vorhanden sein.

Obwohl anorganische kugelförmige Füllstoffe wegen ihrer fehlenden Brennbarkeit bevorzugt werden, kommen auch kugel- oder hohlkugelförmige Füllstoffe aus organischem Material in Betracht, z. B. aus vernetztem oder unvernetztem Polystyrol oder Polyethylen, Phenolharz oder Polyvinylchlorid. Das Material, aus dem die kugelförmigen Teilchen bestehen, sollte wasserunlöslich sein.

Quarz- bzw. Kieselsäurekugeln, Glaskugeln, Flugaschekügelchen sowie vor allem Kugeln aus Alumosilikaten seien besonders erwähnt. Kugeln und Hohlkugeln dieser Art sind gut zugänglich. Die Teilchengröße kann bis zu 800 Mikron und mehr betragen: vorzugsweise werden Teilchengrößen zwischen 5 und 500 Mikron eingesetzt.

Die kugelförmigen Füllstoffteilchen können in Verbindungen mit nicht kugelförmigen Füllstoffen oder auch in Verbindung mit organischen oder anorganischen Fasern Verwendung finden.

Die kugelförmigen bzw. nahezu kugelförmigen Füllstoffe können in Mengen von 1—80, vorzugsweise 20—70 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäße Intumeszenzmasse, verwendet werden.

Obleich die Mitverwendung von sonstigen Füllstoffen mit Korndurchmessern unter 5 μ m (D 50) wie Glas-, Kohle- oder Mineralfasern, Kreide, Gesteinsmehl, Dolomit, Talkum, Perlit, Vermikulit, Asbest, Kaolin, Kieselsäure, Ton, Kohlenstoff, Magnesiumoxid, Aluminiumoxide, Eisenoxide zur Verminderung des Aufschäumens führt, ist deren Mitverwendung durchaus in Betracht zu ziehen, vor allem dort, wo vermindertes Aufschäumen in Kauf genommen werden kann.

Von besonderem Interesse sind auch Zusatzstoffe organischer oder anorganischer Natur, die die Rheologie der Intumeszenzmassen vor der Aushärtung beeinflussen, z. B. in dem sie eine Tixotropie bewirken, die Dickschicht-Aufträge möglich macht. Solche Zusatzstoffe sind z. B. Polyamide, Polyharnstoffe, Bentonite, nadelförmig-kristalline Mineralien usw.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten 1, 2 und 3 sowie gegebenenfalls 4 und den wasserabspaltenden Füllstoffen sowie den sonstigen Zusatzstoffen in üblichen Mischaggregaten bei Raumtemperaturen. Die Mischungen können beispielsweise als streichfähige, rollfähige, gießfähige, oder sprühbare Beschichtungen, als Kitt, Putze oder Mörtel oder nach Formgebung zur Herstellung von Formteilen eingesetzt werden. Je nach Art des 1,2-Polyepoxids und der Menge an Füll- und Zusatzstoffen können lagerstabile Mischungen erhalten werden. Zur Herstellung von Formteilen kann die Intumeszenzmischung nach Formgebung bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis ca. 100°C ausgehärtet werden. Die Intumeszenzwirkung an diesen Formteilen läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen von ca. 300 bis 600°C und höher zeigen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Konstruktionselemente können ausschließlich aus den vorbeschriebenen Intumeszenzwerkstoffen bestehen, vorzugsweise können sie auch Werkstoffkombinationen darstellen und/oder sonstige Montage- oder Beschichtungshilfs- und Zusatzmittel zu Zwecken der speziellen Einsatzgebieten angepaßten Verarbeitbarkeit, z. B. Verstärkungselemente oder/und Trägersubstrate enthalten.

Bei der Herstellung von solchen Konstruktionselementen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich gearbeitet werden.

Die Herstellung kann durch Vermischung der Komponenten bzw. bereits vorgemischter Komponentengemische vor Ort geschehen, wobei die Reaktionsmischung maschinell oder per Hand, z. B. in zu verschließende Öffnungen bzw. beheizte oder unbeheizte Formen drucklos oder unter Druck eingegossen wird, wo sie dann aufschäumen bzw. aushärten kann. Die Mischung kann bei entsprechender technischer Ausrüstung auf die zu schützenden Substrate und Untergründe aufgespritzt, aufgestrichen oder aufgegossen werden. Es ist auch in Betracht zu ziehen, daß man zunächst Halbzeuge, z. B. Platten, Schaumstoffe, Profile oder Beschichtungen herstellt und diese dann in technisch erforderlicher Weise weiterverarbeitet, z. B. durch Schneiden, Verpressen, Stanzen durch Warmverformen bei ca. c 110—250°C, Verschweißen, Beschichten und Verkleben.

Durch Kombination der erfindungsgemäß füllstoffhaltigen Intumeszenzwerkstoffe mit geschäumten oder

massiven anorganischen oder organischen Zuschlagstoffen, z. B. Polystyrolschaum, Polyurethanschaum, Phenoplasten, Aminoplasten oder Kies oder Blähton, Harnstoff- oder Phenolharzschäumen, Schaumglas, Glasfasern, Holz, Mineralwolle, Bims usw. können als Konstruktionselemente auch Verbunde mit speziellen Intumeszenzeigenschaften erhalten werden.

Die Herstellung von mit Fasern oder Drähten, bzw. Geweben, Strängen oder Vliesen aus organischen oder anorganischen Materialien verstärkten Konstruktionselementen oder ihre Verwendung als Bestandteile in Mehrschicht- bzw. Sandwichaufbauten sind ebenfalls in Betracht zu ziehen, z. B. die Herstellung von mit den erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen beschichteten Glittern, die sich bei Beflammung verschließen; ebenso die Kombination mit anderen Intumeszenzmaterialien auf organischer oder anorganischer Basis.

Die erfindungsgemäßen Konstruktionselemente zeichnen sich dadurch aus, daß sie ihre Intumeszenzeigenschaften auch bei Einwirkung von fließendem Wasser nicht verlieren. Im allgemeinen beginnen sie bei Temperaturen oberhalb von 200°C, insbesondere oberhalb 300°C, aufzuschäumen. In der Flamme expandieren sie um ca. 50 bis über 300 Vol.-%, je nach Zusammensetzung, Korngrößenauswahl der Füllstoffe, und Art der Erhitzung. Sie sind vorzugsweise halogenfrei formulierbar und können oftmals schwer entflammbar eingestellt werden. Der bei Beflammung entstehende Intumeszenzschaum hat eine gute Beständigkeit gegen Flammenerosion.

Die erfindungsgemäßen Konstruktionselemente finden insbesondere dort Verwendung, wo eine Maßnahme des vorbeugenden Brandschutzes durch Beschichtung, Verschalung, Abtrennung, Auskleidung, Ausfüllen oder Abdichten von Hohlräumen bzw. Bauteilen im Bereich des Hochbaus, Tiefbaus, der Elektrotechnik, des Fahrzeug-, Maschinen- oder Anlagenbaus vorgenommen werden soll und mit dem Auftreten von Schwitzwasser, Anmachwasser für Mörtel oder Zemente, Kondenswasser, Regenwasser oder Grundwasser zu rechnen ist.

Im folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden: die angegebenen Teile sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente, Soweit nicht anders vermerkt ist.

Charakterisierung der in den Beispielen verwendeten Ausgangsmaterialien:

Komponente 1:

1,2-Polyepoxid A: Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Viskosität bei 20°C 600 mPas, Epoxidäquivalent 176

1,2-Polyepoxyd B: Mischung aus
70% Biphenol A-Diglycidyl-ether Epoxidäquivalent 190
30% Bis-(N-epoxypropyl)-anilin Epoxidäquivalent 120

Die Mischung besitzt eine Viskosität von 1950 mPas (bei 20°C) und ein Epoxidäquivalent von 162

Komponente 2:

Pentaethylenhexamin, NH-Äquivalent: 35

Komponente 3:

Phosphat P: Getrocknetes und gemahlenes Neutralisationsprodukt aus Ethylendiamin und o-Phosphorsäure, Anteile über 0,2 mm Ø ausgesiebt.

Phosphat M: Gemisch aus gleichen Teilen handelsüblichen Melaminphosphat und Ammonpolyphosphat (Exolith 422, Hoechst AG), Anteile über 0,2 mm Ø ausgesiebt.

Komponente 4:

Das eingesetzte Melamin ist getrocknete, pulverige Handelsware.

Beispielhaft werden folgende wasserabspaltende Füllstoffe verwendet

Aluminiumhydroxydfüllstoffe der im folgenden tabellarisch aufgeführten Korngrößen und sonstigen Eigenschaften
(Apyral® B-Typen der Bayer AG)
Füllstoff F 2—F 120

Apyral® B	120	90	60	40	25	15	8	2
Al(OH) ₃ (%)	98,7	98,7	98,7	98,7	99,5	99,5	99,5	99,3
SiO ₂ (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
Na ₂ O gesamt (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3
Na ₂ O wasserlöslich (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,03	0,03	0,03	0,05
Freie Feuchte (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
Kornverteilung D ₅₀ (µm)	1,2—1,8	1,5—2,0	1,5—2,0	1,5—2,8	8	11	15	20—25
BET-Oberfläche (m ² /g)	10—12	8—21	4—8	2—4	2,2	1,5	0,8	0,2
Schüttgewicht (g/l)	250	250	250	450	600	650	700	950
Bezeichnung F	120	90	60	40	25	15	8	2

Alle Daten sind Richtwerte, die produktionsbedingten Schwankungen unterliegen.

CaCO₃ Füllstoff F 215 und F 240; Gipsfüllstoff F 315 und F 340

	F 215	240	315	340
Rückstand auf 200 µm-Sieb	0,1 %	1 %	0,1 %	1 %
Oberer Schnitt (µm)	125	200	120	220
D ₅₀ , mittlerer Teilchendurchmesser	15	25	13	28

Sonstige Zusätze

Z₁: Weichmacher Methylphosphonsäurediethylester
 Z₂: Eisenoxid-Rotpigment (Bayferrox 140 M der Bayer AG)
 Z₃: Silikathohlperlen (Fillite), Schüttgewicht ca. 300 g/l

Die Herstellung erfolgte, indem das Polyepoxid (Komponente 1) im Gemisch mit Füllstoffen (F-Typen) und sonstigen Zusätzen (Komponente 3, 4) bei 15°C unter gutem Kneten mit dem Härter (Komponente 2) vermischt, in eine Plattenform mit 0,5 cm Dicke, die auf 40°C vorgeheizt war, eingepreßt und dort zur Abreaktion gebracht wurde. Nach 100–200 Minuten wurde dann entformt.

Die hergestellten Intumeszenzwerkstoffe sind im folgenden rezepturmäßig in tabellarischer Form aufgeführt:

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Intumeszenz- masse Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Polyepoxid A Tle.	500	500	500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Polyepoxid B Tle.	—	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Härter (Komp. 2) Tle.	100	100	100	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Phosphat P Tle.	250	250	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphat M Tle.	—	—	—	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Komponente 4 Tle.	250	250	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20 Tle. Füll- stoff Typ F	2	25	120	2	8	15	25	40	60	90	120	15	40	340	215
Zusatz Z ₁	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	—	—
Zusatz Z ₂	5,0	5,0	5,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zusatz Z ₃	600	600	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schaumhöhe Test	1	4	6	1	2	3	4	5–6	6	6	6	2	5	2	3
Intumeszenz bei Beflammung	1	2	6	1	1	1	3	6	6	6	6	1	6	2	2

Aus den hergestellten Intumeszenzplatten wurden Quadrate mit einer Kantenlänge von 1 cm geschnitten und in einem 600°C vorgeheizten Umluftschrank gebracht. Nach 30 Min. wurden die Prüflinge dem Ofen entnommen und die Volumenzunahme festgestellt (Schaumhöhe). Die Intumeszenzeigenschaft wurde wie folgt beurteilt.

Volumenzunahme in %	Intumeszenz 600°C
über ca. 200	1
ca. 100–200	2
ca. 50–100	3
ca. 10–50	4
ca. 5–10	5
unter ca. 5	6

Die Beurteilung der Intumeszenzplatten 1–13 sind auf der Tabelle mit vermerkt. Desgleichen die Beurteilung der Intumeszenz an gleichartigen Würfeln mit Kantenlänge 0,5 cm, die auf einem Drahtnetz liegend von oben 3 Min. mit der entleuchteten Flamme eines Erdgas-Bunsenbrenners beaufsichtigt wurden.

Beide Tests zeigen den starken Abfall der Intumeszenz mit zunehmender Feinkörnigkeit des anorganischen, wasserabspaltenden Füllstoffs sehr deutlich.

Beispiel 16

50 Tle. Polyepoxid (Komp. 1) B werden abgemischt mit 5 Tlen TiO_2 -Weißpigment, 40 Tlen Phosphat (Komp. 3) M und 10 Tlen Füllstoff F_2 , sowie 5 Tlen Füllstoff F 240.

3 110 Tle dieser Mischung werden in einer Hochdruckmischvorrichtung mit 18 Tln Härter (Komp. 2) vermischt und über eine Sprühpistole auf ein 2 mm starkes Stahlblech aufgetragen. Der Auftrag wird wiederholt, so daß eine ca. 6 mm starke Beschichtung erfolgt. Aus dem Stahlblech wird dann nach dem Aushärten, das bei Raumtemperatur über Nacht erfolgt, eine 50×50 cm große Platte geschnitten und nach der Einheitstemperaturkurve in einer Kleinbrandkammer in Anlehnung an DIN 4102 beflammt. Die Beflammung erfolgt auf der beschichteten

10 Seite.

Die Temperatur wird in der Formteilmitte auf dem Blech auf der feuerabgewandten Seite gemessen.

Nach 30 Minuten ist eine Innentemperatur der Brandkammer von ca. 900°C erreicht, die Blechplatte hat dann eine Temperatur von ca. 345°C . Nach 90 Minuten wird auf der feuerabgewandten Seite erst eine Temperatur von ca. 400°C gemessen.

13 Die gute Schutzwirkung der erfindungsgemäßen Beschichtung beruht z. T. auf dem gebildeten stabilen keramisiert wirkenden Intumeszenzschäum, der sich auf der Flammenseite ausgebildet und der Flammenerosion widerstanden hat.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.